

AK

Requested Patent: EP0255156A1

Title:

PROCESS FOR THE OXYCHLORINATION OF ETHYLENE AND CATALYST  
COMPOSITIONS FOR THE OXYCHLORINATION

Abstracted Patent: US4910354

Publication Date: 1990-03-20

Inventor(s):

DERLETH HELMUT (DE); WALTER ROBERT (DE); WEIDENBACH GUENTER  
(DE); STREBELLE MICHEL (BE)

Applicant(s): SOLVAY (BE)

Application Number: US19870067250 19870626

Priority Number(s): FR19860009504 19860627

IPC Classification: C07C17/156

Equivalents:

BR8703220, DE3773787, ES2025631T, FR2600643, JP2527750B2, JP63022528,  
TR22902

ABSTRACT:

The invention relates to a process for the oxychlorination of ethylene by means of a catalyst composition comprising an alumina support impregnated with cupric chloride, magnesium chloride and a chloride of an alkali metal chosen from sodium and lithium. The oxychlorination performed in this manner makes it possible to obtain an excellent yield without the reactor being corroded by the catalyst composition employed.

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: 87201160.6

⑤① Int. Cl.4: **C07C 19/045**, **C07C 17/156**,  
**B01J 27/138**

㉔ Date de dépôt: 17.06.87

㉓ Priorité: 27.06.86 FR 8609504

㉔ Date de publication de la demande:  
03.02.88 Bulletin 88/05

㉔ Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

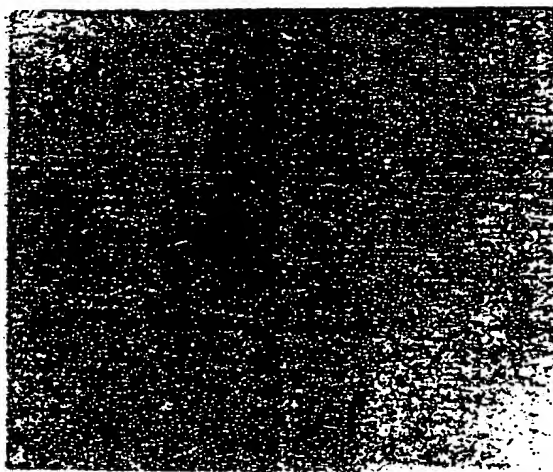
㉔ Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles(BE)**

㉔ Inventeur: **Derleth, Helmut**  
**Grosse Drakenburger Strasse 58**  
**D-3070 Nienburg(DE)**  
Inventeur: **Walter, Robert**  
**Hindenburgstrasse 64**  
**D-3012 Langenhagen(DE)**  
Inventeur: **Weidenbach, Günter**  
**Lehrter Strasse 52**  
**D-3000 Hannover73(DE)**  
Inventeur: **Strebbele, Michel**  
**Rue Sombre 84**  
**B-1150 Bruxelles(BE)**

㉔ Procédé d'oxychloration de l'éthylène et compositions catalytiques pour l'oxychloration.

㉔ L'invention concerne un procédé d'oxychloration d'éthylène au moyen d'une composition catalytique comprenant un support d'alumine imprégné avec du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et un chlorure de métal alcalin choisi parmi le sodium et le lithium. L'oxychloration ainsi réalisée permet d'obtenir un rendement excellent sans que le réacteur soit corrodé par la composition catalytique mise en oeuvre.

FIG. 1



**EP 0 255 156 A1**

# Procédé d'oxychloration de l'éthylène et compositions catalytiques pour l'oxychloration

La présente invention se rapporte à un procédé d'oxychloration de l'éthylène à l'intervention d'une composition catalytique permettant d'obtenir un rendement amélioré et engendrant simultanément un effet de corrosion amoindri des réacteurs en acier inoxydable notamment par une réduction du collage et mottage (agglomération) des grains de catalyseur.

5 La chloration d'hydrocarbures gazeux à l'intervention de chlorure d'hydrogène et d'air, ou d'oxygène, est une opération qui est connue de longue date. Cette chloration s'effectue habituellement en présence de catalyseurs constitués de sels métalliques déposés sur des supports inertes. Comme sels métalliques, on utilise généralement des halogénures tels que le chlorure cuivrique qui, lorsqu'il est utilisé seul, présente toutefois l'inconvénient d'être relativement volatil, ce qui entraîne une chute de l'activité catalytique et du rendement de la réaction d'oxychloration, inacceptable industriellement, lorsque ce composé est utilisé en lit fluidisé dans une installation industrielle.

Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé d'incorporer dans les compositions catalytiques d'autres sels métalliques tels que les chlorures des métaux alcalins, alcalino-terreux et autres métaux dérivés des terres rares ou lanthanides (brevet britannique GB-969937, brevet belge BE-741055).

15 Ces différentes compositions catalytiques présentent des activités dépendant notamment de la nature de l'hydrocarbure que l'on veut mettre en oeuvre et de la nature du sel ou des sels métalliques ajoutés pour diminuer les effets de la volatilité du chlorure cuivrique. En outre, ces différentes compositions catalytiques engendrent également des effets de corrosion de l'acier des réacteurs industriels provoqués notamment par le collage sur les parois et le mottage des grains de catalyseur. Cette corrosion est un des effets qui, dans l'état actuel des connaissances, ne peut être déduit ni qualitativement, ni quantitativement, des données techniques en rapport avec la nature des sels mis en oeuvre et qui doit être étudié de façon empirique pour chaque composition catalytique envisagée.

On a maintenant trouvé des compositions catalytiques à base de cuivre et de magnésium permettant de fabriquer du 1,2-dichloréthane par oxychloration de l'éthylène avec une activité et un rendement qui n'ont jamais été atteints industriellement avec des compositions comprenant ces deux métaux. Ces compositions engendrent simultanément un collage et mottage minimal des grains de catalyseur ainsi qu'un minimum de corrosion du réacteur industriel.

Par conséquent, la présente invention concerne un procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane dans lequel la réaction d'oxychloration est catalysée par une composition catalytique 30 comprenant un support d'alumine sur lequel est déposé du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et un chlorure d'un métal alcalin choisi parmi le chlorure de sodium et le chlorure de lithium.

Lorsque le métal alcalin mis en oeuvre est le sodium, on opère de préférence avec des rapports atomiques en sels de cuivre et de sodium de 1 : 0,01-0,2. En effet, il a été constaté que dans le cas des sels de sodium, on observe une corrosion des réacteurs en acier inoxydable qui devient importante, voire inacceptable lorsque l'on dépasse des rapports atomiques Cu : Na de 1 : 0,2.

Par contre, si le métal alcalin est le lithium, le rapport atomique Cu : Li est moins critique et on peut opérer avec des rapports Cu : Li allant de 1 : 0,0001 à 1 : 2.

L'invention concerne également des compositions catalytiques pour l'oxychloration d'hydrocarbures comprenant, soit

40 1) du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et du NaCl dans des rapports atomiques compris entre 1 : 0,1-1,5 : 0,01-0,2 déposés sur de l'alumine, soit

2) du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et du LiCl déposés sur alumine. Dans ce cas, les rapports entre les différents sels sont habituellement compris entre 1 : 0,1-1,5 : 0,0001-1,5 et de préférence entre 1 : 0,3-1 : 0,001-1.

45 L'alumine mise en oeuvre dans les compositions catalytiques de l'invention peut être de toute origine et être obtenue selon tout procédé connu; on utilise habituellement des aluminés de type eta ou gamma. De bons résultats ont été obtenus avec une alumine de type gamma.

L'alumine généralement mise en oeuvre dans les compositions catalytiques de l'invention, présente un diamètre moyen des particules compris entre 20 et 100  $\mu$  et de préférence un diamètre moyen compris 50 entre 25 et 75  $\mu$ .

La surface spécifique de l'alumine mesurée suivant la méthode B.E.T. est généralement comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 250 m<sup>2</sup>/g. De bons résultats ont été obtenus avec un alumine dont la surface spécifique était comprise entre 100 m<sup>2</sup>/g et 210 m<sup>2</sup>/g.

Enfin, le volume poreux des alumines habituellement utilisées se situe entre 0,1 et 1 cm<sup>3</sup>/g. De préférence, le volume poreux est compris entre 0,2 et 0,8 cm<sup>3</sup>/g et de bons résultats ont été obtenus avec une alumine dont le volume poreux se situe entre 0,3 et 0,6 cm<sup>3</sup>/g.

Il est à noter que l'alumine, de par sa nature, contient une quantité plus ou moins grande d'atomes de sodium pouvant être intégrés dans le réseau cristallin ou être liés sous une forme chimique quelconque. La présence de ces atomes de sodium, que l'on peut plus aisément qualifier "d'atomes de sodium non lavables", n'a aucune importance pour la présente invention qui se rapporte uniquement à des compositions catalytiques qui contiennent un métal alcalin, sous forme de sel, pouvant être considéré comme constituant un "métal alcalin lavable". Ces sels alcalins sont non liés chimiquement au support d'alumine et sont généralement introduits dans les compositions catalytiques par imprégnation de l'alumine avec le sel considéré. Cette imprégnation avec le sel alcalin désiré peut se faire, soit en même temps que l'imprégnation avec les autres sels, soit avant, soit après cette imprégnation.

Le mode d'obtention des compositions catalytiques selon l'invention n'est pas critique en soi pour autant que les compositions catalytiques finalement obtenues répondent aux caractéristiques exposées ci-avant. Un mode d'obtention ayant donné de bons résultats consiste à imprégner une alumine  $\gamma$  ayant les caractéristiques suivantes :

- diamètre moyen des particules d'environ 50  $\mu$ ,
- surface spécifique B.E.T. comprise entre 170 et 190 m<sup>2</sup>/g,
- volume poreux environ 0,4 cm<sup>3</sup>/g,
- poids spécifique par écoulement libre de 0,75 kg/dm<sup>3</sup>.

Cette imprégnation se fait en une seule étape à une température de 75°C avec une solution aqueuse renfermant les quantités désirées de chlorures de cuivre, de magnésium et de métal alcalin. On évite l'apparition d'une phase liquide non adsorbée par le solide en limitant le volume de la solution imprégnante à 70 à 100 % du volume poreux de la quantité d'alumine mise en oeuvre. Cette alumine imprégnée est ensuite séchée avant de l'introduire dans le réacteur d'oxychloration proprement dit.

Les compositions catalytiques finalement mises en oeuvre dans le procédé d'oxychloration présentent généralement une teneur en cuivre, calculée sous forme métallique, comprise entre 30 g/kg et 90 g/kg. De préférence, cette quantité se situe entre 50 et 75 g/kg et tout particulièrement préférées sont des compositions catalytiques dont la teneur en cuivre est comprise entre 60 et 70 g/kg.

La teneur des autres sels dans les compositions catalytiques quant à elle peut aisément être déduite des teneurs en cuivre ainsi spécifiées en combinaison avec les rapports atomiques déjà précisés ci-avant.

Les compositions catalytiques finales présentent généralement une surface spécifique B.E.T. comprise entre 25 m<sup>2</sup>/g et 200 m<sup>2</sup>/g et de préférence entre 50 et 150 m<sup>2</sup>/g. De bons résultats ont été obtenus avec des compositions catalytiques dont la surface spécifique B.E.T. est comprise entre 100 et 140 m<sup>2</sup>/g.

Les compositions catalytiques peuvent être mises en oeuvre dans tout procédé d'oxychloration réalisé avec un catalyseur disposé en lit fixe ou en lit fluidisé. Elles sont particulièrement avantageuses dans un procédé dans lequel le catalyseur est sous forme de lit fluidisé du fait d'un rendement amélioré et de l'absence de corrosion dans les réacteurs en acier inoxydable.

Lorsque l'on opère avec un catalyseur disposé en lit fluidisé, la température à laquelle s'effectue la réaction d'oxychloration se situe habituellement entre 200 et 300°C. De préférence, cette température est comprise entre 220 et 280°C. Enfin, des bons résultats ont été obtenus avec une température située aux environs de 240°C-270°C.

La pression à laquelle est effectuée la réaction d'oxychloration n'est pas critique en elle-même. Habituellement, on opère avec des pressions comprises entre 1 et 10 atm et de préférence avec des pressions comprises entre 1 et 8 atm.

La vitesse de fluidisation des compositions catalytiques n'est pas critique en elle-même et dépend essentiellement de la granulométrie du catalyseur et des dimensions de l'appareillage. Généralement, on opère avec des vitesses comprises entre 5 et 100 cm/s et de préférence entre 10 cm/s et 50 cm/s.

Enfin, le rapport des réactifs mis en oeuvre est le même que celui généralement utilisé dans les procédés antérieurs. D'habitude, on opère avec un léger excès d'éthylène par rapport à la quantité d'HCl mise en oeuvre. Toutefois, les compositions catalytiques de l'invention permettent également de travailler au voisinage de la stoechiométrie, voire même en excès d'HCl.

L'invention se trouve plus amplement illustrée par les exemples suivants.

Exemple 1

225 cm<sup>3</sup> d'une composition catalytique, constituée d'une alumine de type gamma, présentant une surface spécifique moyenne de 190 m<sup>2</sup>/g, imprégnée avec une solution aqueuse de chlorures de cuivre, de magnésium et de sodium, sont disposés après séchage dans un réacteur en Inconel 600, d'oxychloration de l'éthylène en lit fluide en 1,2-dichloréthane et équipé de plaquettes en alliage inoxydable austénitique de type AISI 316 L.

Dans ce réacteur, les gaz réactifs sont introduits par le bas à travers un filtre métallique fritté. Les produits de réaction sont ensuite détendus jusqu'à la pression atmosphérique par une vanne de régulation de pression du réacteur. Les produits de réaction sont ensuite refroidis dans un piège maintenu à -20°C et les gaz non condensés sont lavés dans un scrubber à eau avant de balayer une ampoule de prélèvement. Le bilan des produits formés est effectué au départ d'analyses chromatographiques des produits liquide et gazeux recueillis et du titrage de l'acidité de la solution aqueuse recueillie au pied du scrubber.

4 essais sont réalisés avec des compositions catalytiques contenant des quantités différentes de sodium telles que reprises au Tableau 1 ci-après. Ce Tableau 1 comprend également les conditions de fonctionnement du réacteur et les résultats obtenus.

Les rendements obtenus dans ces essais de laboratoire sont limités par le temps de séjour restreint de 5 s. La conversion de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est, dès lors, limitée dans tous les essais (les conditions de marche d'un réacteur industriel permettent d'atteindre des temps de séjour nettement plus longs : 10 à 80 s, et le plus souvent de 20 à 50 s afin d'assurer une meilleure conversion de l'éthylène).

25

30

35

40

45

50

55

Tableau 1

ESSAI	1	2	3	4
<u>I. Catalyseur</u>				
<u>a) support :</u>				
alumine : type	Y	Y	Y	Y
: surf. spécifique (m <sup>2</sup> /g)	190	190	186	190
<u>b) composition catalytique</u>				
Cu en g/kg	57	60	58	58,5
Mg en g/kg	16,5	17	17,7	16,2
Na en g/kg	0,1	1,0	1,7	6,2
Surface spécifique BET m <sup>2</sup> /g	120	122	124	113
<u>II. Conditions opératoires</u>				
<u>de l'oxychloration</u>				
HCl : lN/h	160	160	160	160
air : lN/h	260	260	260	260
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : lN/h	84	84	84	84
t° : °C *	255	255	255	255
pression : bars absolus	6	6	6	6
vitesse de fluidisation (cm/s)	10	10	10	10
temps de contact : s	5	5	5	5

\* Profil de température stable dans le réacteur : la température du lit fluide ne s'écarte pas de plus de 2°C de la température moyenne.

Tableau 1 (suite)

ESSAI	1	2	3	4
RENDEMENT :				
1,2-DCEa (% mol)				
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mis en oeuvre	90,5	91,5	91,8	91,8
Conversion de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % mol.	95,5	96	96	95
Formation de :				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl % mol. par rapport au C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mis en oeuvre	1,6	0,6	0,5	0,6
Corrosion de l'acier AISI 316 L	faible (fig. 1)	faible (fig. 2)	faible (fig. 3)	forte (fig. 4)

On peut déduire de la comparaison des résultats des différents essais qui :

-lorsque l'on opère en dessous des limites en sodium de la présente invention (essai 1), le rendement en 1,2-dichloréthane est inférieur à celui obtenu avec les compositions catalytiques de l'invention (essais 2 et 3). Par contre, la corrosion de l'acier est faible et acceptable;

-lorsque l'on opère au-dessus des limites en sodium de la présente invention (essai 4), le rendement en 1,2-dichloréthane est excellent et comparable à celui obtenu selon l'invention (essais 2 et 3). Par contre, la corrosion de l'acier est forte et donc inacceptable d'un point de vue industriel;

-lorsque l'on opère dans les limites en sodium de la présente invention (essais 2 et 3), on observe simultanément un excellent rendement en 1,2-dichloréthane et une corrosion faible et acceptable de l'acier.

### Exemple 2

225 cm<sup>3</sup> d'une composition catalytique, constituée d'une alumine du type gamma, présentant une surface spécifique moyenne de 180 à 190 m<sup>2</sup>/g, imprégnée avec une solution aqueuse de chlorures de cuivre, de magnésium et de lithium, sont disposés après séchage dans un réacteur en Inconel 600, d'oxychloration de l'éthylène en lit fluide en 1,2-dichloréthane et équipé de plaquettes en alliage inoxydable austénitique de type AISI 316 L.

Dans ce réacteur, les gaz réactifs sont introduits par le bas à travers un filtre métallique fritté. Les produits de réaction sont ensuite détendus jusqu'à la pression atmosphérique par une vanne de régulation de pression du réacteur. Les produits de réaction sont ensuite refroidis dans un piège maintenu à -20°C et les gaz non condensés sont lavés dans un scrubber à eau avant de balayer une ampoule de prélèvement. Le bilan des produits formés est effectué au départ d'analyses chromatographiques des produits liquide et gazeux recueillis et du titrage de l'acidité de la solution aqueuse recueillie au pied du scrubber.

6 essais sont réalisés avec des compositions catalytiques contenant des quantités différentes de lithium telles que reprises au Tableau 2 ci-après. Ce Tableau 2 comprend également les conditions de fonctionnement du réacteur et les résultats obtenus.

Les rendements obtenus dans ces essais de laboratoire sont limités par le temps de séjour restreint de 5 s. La conversion de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est, dès lors, limitée dans tous les essais (les conditions de marche d'un réacteur industriel permettent d'atteindre des temps de séjour nettement plus longs : 10 à 80 s, et le plus souvent de 20 à 50 s afin d'assurer une meilleure conversion de l'éthylène).

Tableau 2

ESSAI	5	6	7	8	9	10
<u>I. Catalyseur</u>						
<u>a) support :</u>						
alumine : type	Y	Y	Y	Y	Y	Y
: surf. spécifique (m <sup>2</sup> /g)	190	190	180	180	180	180
<u>b) composition catalytique</u>						
Cu en g/kg	59	60	59,6	58,1	56,5	56,9
Mg en g/kg	16,6	16,1	16,1	16,2	13,6	14,5
Li en g/kg	0,3	1	2,1	4,2	11,2	21,4
Surface spécifique BET m <sup>2</sup> /g	117	123	99	94	88	67
<u>II. Conditions opératoires</u>						
<u>de l'oxychloration</u>						
HCl : lN/h	160	160	160	160	160	160
air : lN/h	260	260	260	260	260	260
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : lN/h	84	84	84	84	84	84
t° : °C *	255	255	255	255	255	255
pression : bars absolus	6	6	6	6	6	6
vitesse de fluidisation (cm/s)	10	10	10	10	10	10
temps de contact : s	5	5	5	5	5	5

\* Profil de température stable dans le réacteur : la température du lit fluide ne s'écarte pas de plus de 2°C de la température moyenne.



Tableau 2 (suite)

ESSAI	5	6	7	8	9	10
RENDEMENT :						
1,2-DCEa (% mol)						
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mis en oeuvre	91,5	91,6	91,7	88	83	nd
Conversion de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> % mol.	97	96,4	95,4	91,2	88	nd
Formation de :						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl % mol. par rapport au C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mis en oeuvre	0,7 <sup>⇒</sup>	0,6	1,15	2,25	3,25	-
Corrosion de l'acier AISI 316 L	fai- ble fig.5	fai- ble fig.6	fai- ble fig.7	fai- ble fig.8 et 9	- fig. 10 et 11	- fig. 12 et 13

nd : non déterminé.

On peut déduire de la comparaison des résultats des différents essais que lorsque l'on opère au dessus d'une certaine limite en lithium, le rendement en 1,2-dichloréthane chute vite (essais 8 et 9) bien que la corrosion de l'acier soit faible mais devient inacceptable du fait du collage et mottage des grains de catalyseur (figure 9). On peut également déduire des résultats des différents essais que lorsque l'on dépasse les limites en lithium des catalyseurs selon l'invention, les catalyseurs deviennent inutilisables en pratique puisque dans ce cas on obtient une forte tendance au collage et au mottage (fig. 10 et fig. 12), ce qui rend les mesures de corrosion dans un érosimètre impossibles (fig. 11 et fig. 13).

### Revendications

1 - Procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane caractérisé en ce que la réaction d'oxychloration est catalysée par une composition catalytique comprenant un support d'alumine sur lequel est déposé du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et un chlorure d'un métal alcalin choisi parmi le chlorure de sodium et le chlorure de lithium.

2 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalin de la composition catalytique est le sodium mis en oeuvre dans un rapport atomique par rapport au cuivre compris entre 0,01-0,2 : 1.

3 - Procédé d'oxychloration selon la revendication 1 caractérisé en ce que le métal alcalin de la composition catalytique mis en oeuvre est le lithium.

4 - Compositions catalytiques pour l'oxychloration d'hydrocarbures comprenant du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et du chlorure de sodium dans des rapports atomiques compris entre 1 : 0,1-1,5 : 0,01-0,2 déposé sur de l'alumine.

5 - Compositions catalytiques pour l'oxychloration d'hydrocarbures comprenant du chlorure cuivrique, du chlorure de magnésium et du chlorure de lithium déposé sur l'alumine.

6 - Compositions catalytiques selon la revendication 5 caractérisé en ce que le chlorure cuivrique, le chlorure de magnésium et le chlorure de lithium sont mis en oeuvre dans des rapports atomiques compris entre 1 : 0,1-1,5 : 0,0001-1,5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

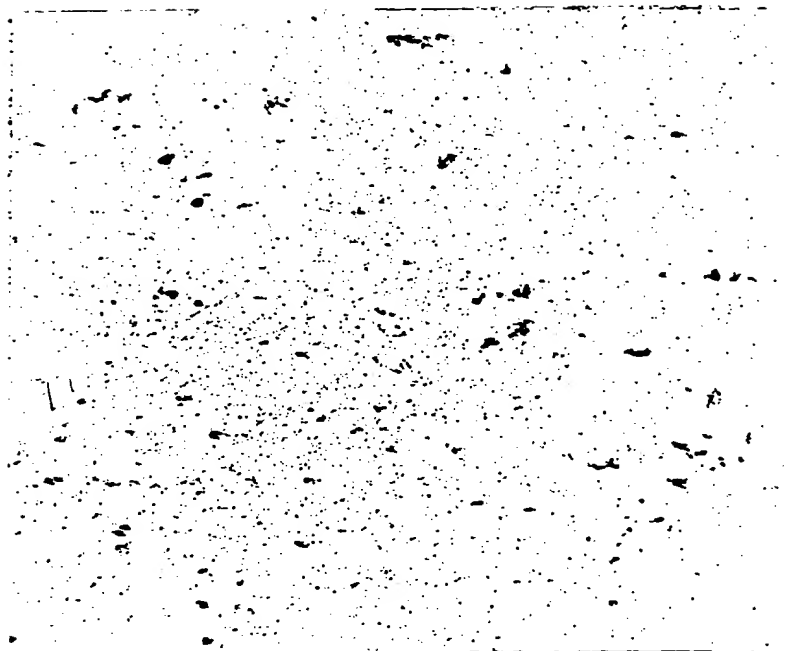


FIG. 2

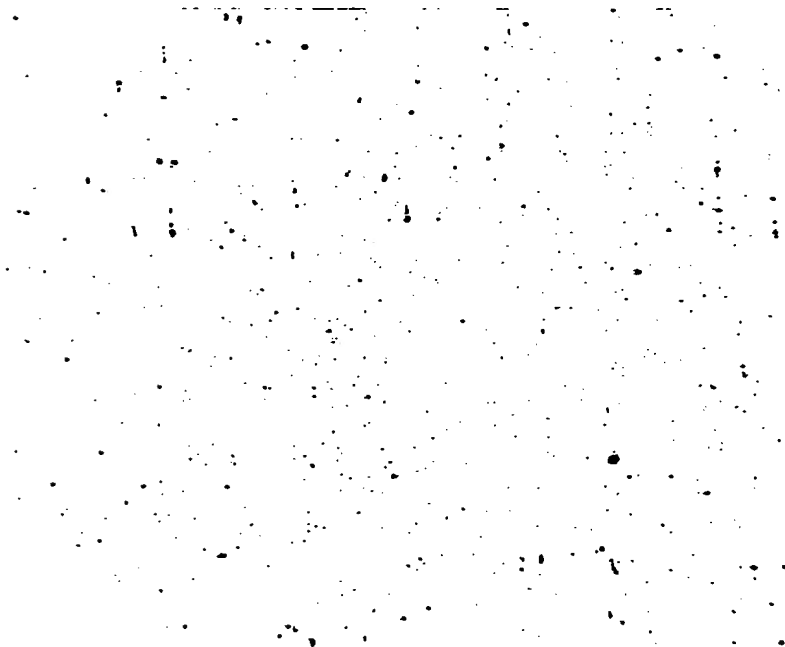


FIG. 3

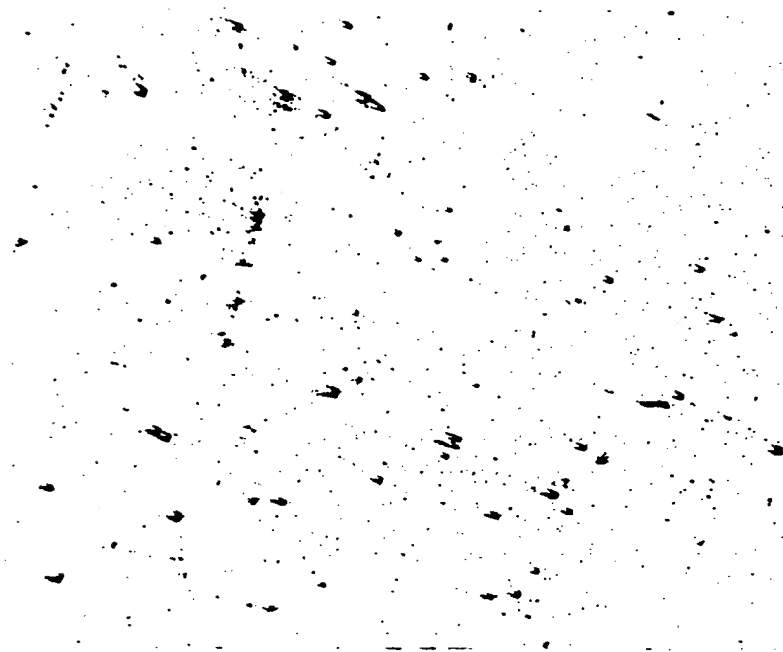


FIG. 4

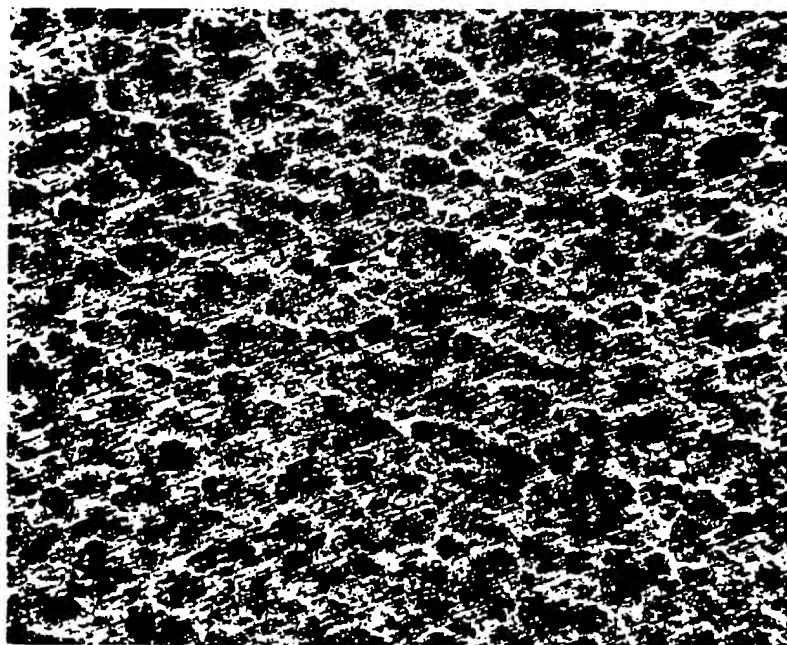


FIG. 5



FIG. 6



FIG. 7

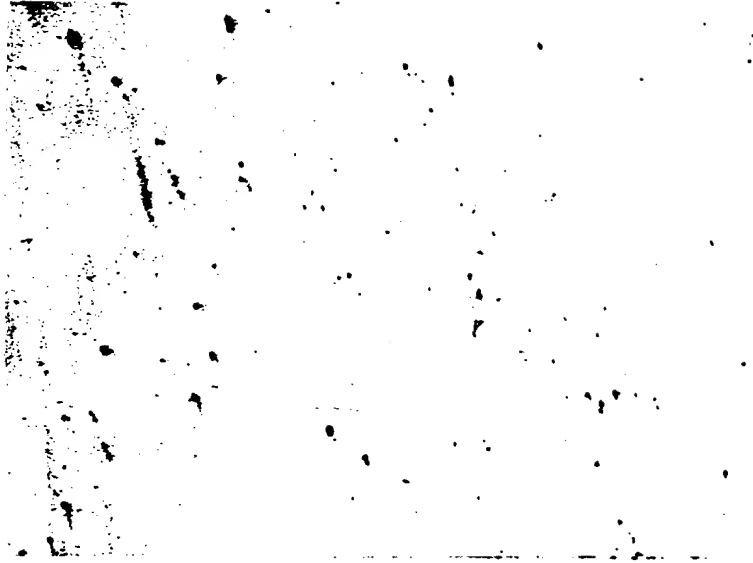


FIG. 8



FIG. 9



FIG. 10



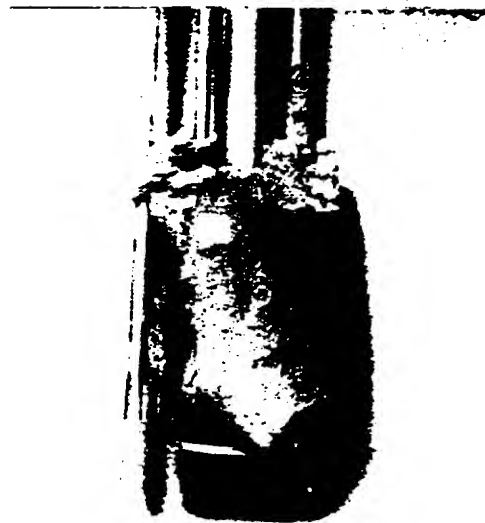
FIG. 11



FIG. 12



FIG. 13







Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 20 1160

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A, D	GB-A- 969 937 (THE DISTILLERS CO.)		C 07 C 19/045 C 07 C 17/156 B 01 J 27/138
	---		
A	FR-A-2 095 351 (ISRAEL MINING INDUSTRIES, INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT)		
	---		
A	US-A-3 468 968 (R.W. BAKER et al.)		
	---		
A	US-A-4 460 699 (CONVERS et al.)		
	-----		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-09-1987	Examineur VAN GEYT J.J.A.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	